

ECOLE NATIONALE VÉTÉRINAIRE DE LYON

Année scolaire 1933-1934 — N° 9

Recherches sur la Conservation et les Altérations des Graisses Alimentaires

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

et soutenue publiquement le 26 Janvier 1934.

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

PAR

Charles BOULIGNAT

Né le 10 Décembre 1910, à GANNAT (Allier)



LYON

BOSC Frères, M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

1934

**RECHERCHES SUR LA CONSERVATION
ET LES ALTÉRATIONS
DES GRAISSES ALIMENTAIRES**

BOULIGNAT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554202_0063

ECOLE NATIONALE VETERINAIRE DE LYON

Année scolaire 1933-1934 — N° 9

Recherches sur la Conservation et les Altérations des Graisses Alimentaires

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

et soutenue publiquement le 26 Janvier 1934.

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR VÉTÉRINAIRE

PAR

Charles BOULIGNAT

Né le 10 Décembre 1910, à GANNAT (Allier)



LYON

BOSC Frères, M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

1934

PERSONNEL ENSEIGNANT DE L'ÉCOLE VÉTÉRINAIRE DE LYON

Professeurs honoraires	M. V. BALL.
Directeur honoraire..	M. F.-X. LESBRE.
Directeur.....	M. ALFRED FAURE, ancien Directeur. M. CADEAC.

PROFESSEURS

Physique et chimie médicale, Pharmacie, Toxicologie	MM. TAPERNOUX
Botanique médicale et fourragère, Zoologie médicale, Parasitologie et Maladies parasitaires....	MAROTEL
Anatomie descriptive des animaux domestiques, Tératologie, Extérieur	TAGAND
Physiologie, Thérapeutique générale, Matière médicale	JUNG
Histologie et Embryologie, Anatomie pathologique.	BALL
Pathologie médicale des Equidés et des Carnassiers, Clinique, Sémiologie et Propédeutique, Jurisprudence vétérinaire	AUGER
Pathologie chirurgicale des Equidés et des Carnassiers, Clinique, Anatomie chirurgicale, Médecine opératoire	DOUVILLE
Pathologie bovine, ovine, caprine, porcine et aviaire. Clinique, Médecine opératoire, Obstétrique....	CUNY
Pathologie générale et Microbiologie, Maladies microbiennes et police sanitaire, Clinique.....	BASSET
Hygiène et Agronomie, Zootechnie et Economie rurale	N...
Industrie et contrôle des produits d'origine animale. Inspection des denrées alimentaires et des établissements classés soumis au contrôle vétérinaire	X...

CHEFS DE TRAVAUX

MM. COLLET, JEAN-BLAIN, VUILLAUME, PIERRE, LAMY



EXAMINATEURS DE LA THÈSE

Président : M. le Dr MOREL, Professeur à la Faculté de Médecine.
Officier de la Légion d'Honneur.

Assesseurs : M. TAPERNOUX, Professeur à l'Ecole Vétérinaire.
M. CUNY, Professeur à l'Ecole Vétérinaire.

La Faculté de Médecine et l'Ecole Vétérinaire déclarent que les opinions émises dans les dissertations qui leur sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elles n'entendent leur donner ni approbation ni improbation.

A MES PARENTS

A MON COUSIN
MONSIEUR LÉON FONTANEL

A qui revient tout le mérite de cet
ouvrage, qu'il reçoive l'assurance de
ma plus profonde affection.

A TOUS LES MIENS

A MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR ALBERT MOREL

De la Faculté de Médecine de Lyon.

Officier de la Légion d'Honneur.

Qui m'a fait l'honneur d'accepter la
présidence du Jury de Thèse, j'adresse
l'expression de ma profonde gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR TAPERNOUX

De l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon.

Avec l'expression de ma respectueuse
reconnaissance pour les bienveillants
conseils qu'il m'a prodigués.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CUNY

De l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon.

Qui m'a honoré de sa confiance
en acceptant d'être membre de ce
Jury et qui m'a toujours témoigné le
dévouement le plus affectueux.

A MES MAITRES

Avant-propos

Le vétérinaire actuel n'est plus uniquement médecin et chirurgien. Il doit non seulement prodiguer ses soins aux animaux de toutes espèces, mais aussi veiller à la santé de leurs maîtres.

C'est ce rôle social d'*hygiéniste* qui est dévolu à l'inspecteur des viandes.

A ce titre, le praticien ne limite pas simplement son activité au contrôle des seuls aliments carnés, mais il doit inspecter tous les produits d'origine animale servant à l'alimentation humaine. Or chacun sait combien ces denrées sont susceptibles d'altérations pendant leur conservation dans les entrepôts ; c'est à une de celles-ci que nous avons consacré cette étude.

Le rancissement des graisses cause en effet de si grandes pertes aux industries alimentaires, soit en dépréciant les aliments, soit en les rendant inutilisables, qu'en cette période de crise économique où la qualité doit primer la quantité, la question est loin d'être négligeable.

Remarquablement conseillé et guidé par M. le Professeur TAPERNOUX, qui mit à notre disposition le laboratoire de chimie et de toxicologie de l'Ecole Vétérinaire de Lyon, c'est pour nous un devoir impérieux et agréable de lui exprimer tous nos remerciements.

Son cours d'inspection et de contrôle des produits d'origine animale nous fut d'un puissant secours.

Nous devons à notre cousin, M. FONTANEL, directeur des *Entrepôts Frigorifiques Lyonnais*, le choix de notre sujet de thèse. Une bonne partie de notre documentation et la conduite de nos expériences qui eurent lieu dans son établissement sont son œuvre. Nous tenons encore à lui faire part de notre affectueuse gratitude et nous nous excusons d'avoir mis aussi souvent sa haute compétence à contribution.

Hélas ! ces quelques lignes seront impuissantes à prouver au maître dévoué que fut M. le Professeur CUNY, combien est grande notre reconnaissance pour l'amitié qu'il nous témoigna pendant nos quatre années d'étude.

RECHERCHES SUR LA CONSERVATION ET LES ALTÉRATIONS DES GRAISSES ALIMENTAIRES

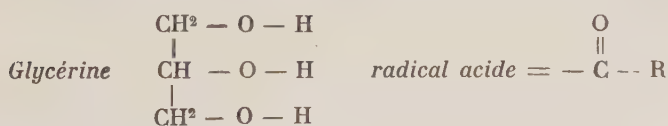
CHAPITRE PREMIER

Généralités chimiques sur les corps gras

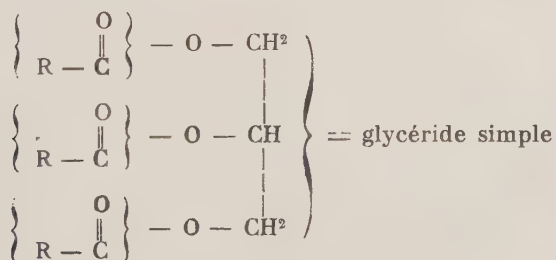
Les corps gras naturels ou *lipides simples* (graisses et huiles) sont constitués par des mélanges de *triglycérides*, ou glycérides tertiaires, éthers neutres qui proviennent de la combinaison d'une molécule de glycérine avec trois molécules d'acides gras monobasiques.

Les trois radicaux acides qui éthérifient les trois fonctions alcool de la glycérine, peuvent être différents, ou identiques.

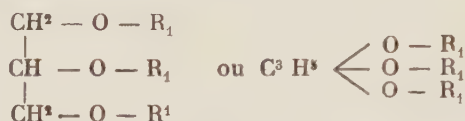
A/ Dans ce dernier cas, les glycérides obtenus sont simples



nous obtenons :

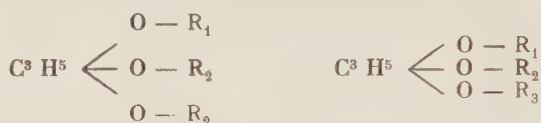


Si nous remplaçons $R - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} -$ par R_1 , nous avons cette formule simplifiée :



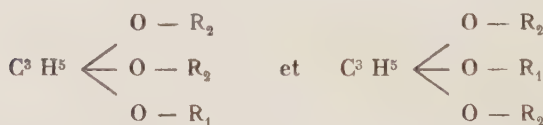
Exemple : Tripalmitine, Tristéarine, Trioléine.

B/ Dans le premier cas : les triglycérides sont mixtes

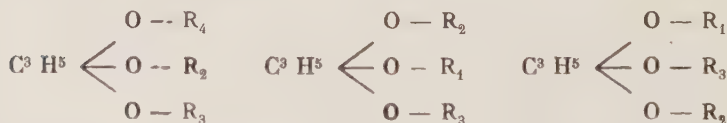


Il est admis aujourd'hui que ce sont les triglycérides mixtes qui forment la majeure partie des corps gras naturels, les glycérides simples n'entrant que pour une faible part dans leur constitution. Or le nombre des acides gras qui peuvent éthérifier la glycérine est considérable.

D'autre part, l'éthérification de ce *triol* par les radicaux de deux ou trois acides différents donne, suivant le cas, deux ou trois glycérides isomères :



qui sont deux isomères



qui sont trois isomères.

D'après cela, il est aisé de deviner que le nombre de glycérides dont l'existence est possible dans les corps gras naturels doit être énorme, et l'on s'explique non seulement la complexité que présentent ces substances, mais aussi les différences qui séparent les unes des autres, celles qui contiennent apparemment les mêmes acides gras.

De tous les acides gras qui éthérifient la glycérine dans les corps gras, les plus répandus sont les acides *palmitique*, *stéarique*, et *oléique*. A côté d'eux, il en existe d'autres dont la nature et les proportions varient suivant le corps gras considéré.

Dans quelques matières grasses, les glycérides sont mélangés à des acides gras *libres*. En dehors des glycérides, les corps gras naturels renferment encore de petites quantités de matières étrangères : pigments jaunes, matières odorantes, albuminoïdes, essences, résines, cholestérol pour les corps gras animaux, phytostérol pour les corps gras végétaux, alcaloïdes, principes amers, purgatifs, et caustiques, etc...

Notons enfin que les acides gras se divisent en *acides gras saturés* (palmitique, stéarique) ne renfermant pas de double liaison éthylénique et en *acides gras non saturés* (oléique et dérivés) possédant des *doubles liaisons éthyléniques*.

CORPS GRAS ETUDIES.

Les corps gras sont classés en deux groupes principaux, suivant leur origine : Corps gras d'origine végétale et corps gras d'origine animale... Seuls les der-

niers nous intéressent et parmi eux, nous n'étudierons que les corps gras d'animaux terrestres.

CORPS GRAS D'ANIMAUX TERRESTRES.

Les graisses animales sont contenues dans tous les tissus et organes de l'économie. La matière grasse est renfermée dans des cellules spéciales qui forment parfois de grandes accumulations. Le chyle et le lait en renferment aussi une grande quantité. Le tissu musculaire par contre en est complètement dépourvu à l'état normal.

La graisse se fixe généralement sous la peau, dans les grandes séreuses des cavités splanchniques, on la nomme alors :

Graisse de couverture : quand elle s'accumule dans le tissu conjonctif sous-cutané.

Graisse cavitaire : dans les cavités splanchniques.

Marbré : dans le conjonctif entourant les faisceaux de fibres musculaires.

Persillé : dans le conjonctif séparant les fibres à l'intérieur des faisceaux.

Elle se fixe aussi dans les cavités oculaires et dans les sillons vasculaires du cœur où elle forme des coussinets. Mais de tous les tissus, c'est la *moelle osseuse* qui en renferme le plus (96 %) ; le sang au contraire n'en contient que 0,4 %.

Dans le corps de l'animal, la graisse est toujours liquide et huileuse, dès qu'elle arrive au contact de l'air elle se solidifie, c'est la raison pour laquelle les huiles animales sont peu nombreuses.

ORIGINES DE LA GRAISSE ANIMALE. — C'est en partie avec les corps gras absorbés que l'organisme reconstruit les graisses de ses tissus. Le mode d'assimilation est d'ailleurs incertain, suivant les uns, ils seraient résorbés sous forme d'émulsion dans l'intestin grêle, d'autres prétendent qu'ils se décomposeraient en glycérine et acides gras, ceux-ci étant résorbés directement et retransformés ensuite en graisse.

Mais l'organisme fait aussi des graisses à partir des hydrates de carbone et des matières protéiques. La notion de la formation de graisse aux dépens des hydrocarbonés repose sur cette donnée générale que les herbivores qui engraisseront si facilement ont une alimentation surtout riche en hydrates de carbone. LIEBIG posa nettement la question, et MEISSEL et STROHNER prouvèrent que même en supposant digérée toute la matière grasse contenue dans les aliments et transformée en graisse, il se forme sept à huit fois plus de graisse avec les hydrocarbonés. HOPPE-SEYLER rappelle avec quelle facilité les hydrates de carbone se décomposent en acide lactique et comment celui-ci peut provenir de l'acide palmitique :



En ce qui concerne ce mécanisme de la transformation, on doit noter que les corps gras étant pauvres en O et riches en C et H, tandis que les hydrates de carbone sont riches en O et pauvres en C et H, la transformation de ceux-ci est sans doute précédée d'un phénomène réducteur, d'une soustraction abondante en O.

La question est beaucoup plus complexe quant à la transformation des *matières protéiques*. PETTENKOFFER et VORR établirent les premiers une relation entre la destruction des protéiques et la production de graisse, mais PFLÜGER détruisit leur théorie et ne laissa plus persister que celle basée sur la *fonction adipopoiétique du foie*. La cellule hépatique paraît pouvoir faire de la graisse avec des albuminoïdes, cela est certain. Les poissons et crustacés dont le foie est si riche en graisse ont une nourriture exclusivement azotée, cette graisse hépatique ne peut provenir que de l'albumine soit directement, soit indirectement après la transformation d'une partie de l'albumine en hydrate de carbone.

Parmi les *lipides*, nous étudierons plus spécialement les suifs : suif de bœuf en particulier, le lard et le sain-doux du porc, enfin et surtout le beurre.

Suif. — On donne plus particulièrement le nom de suif à la matière grasse extraite du tissu adipeux des animaux tels que bœuf, vache, veau, taureau, chèvre, bouc, et qui ne fond qu'à partir de 38° C. La valeur des suifs varie avec leur *blancheur*, leur *dureté*, leur *odeur*, leurs *indices*. Leurs caractères varient selon l'espèce, l'âge, le sexe des animaux qui les ont fournis.

DIFFÉRENTES ESPÈCES DE SUIFS.

A. — *Suif de bœuf, de vache, de taureau*

Il est blanc jaunâtre. Fondu, il commence à se figer à 36°-37°. Quand le suif de bœuf contient du suif de vache, son odeur est beaucoup plus forte.

Il est extrait des différentes parties du corps des bovidés. Il est dur, ferme, jaune clair ou blanc, insipide et inodore à l'état frais, mais au bout de quelque temps de conservation, il contracte obligatoirement une odeur spéciale sans rancir précisément. A l'état frais, il fond à $42^{\circ}5-44^{\circ}$, à l'état vieux à $43^{\circ}5$. Il se solidifie à $33^{\circ}-34^{\circ}$ C, en s'échauffant alors à 39° C. Il contient élémentairement :

Carbone	76,5 %
Hydrogène	11,91 %
Oxygène	11,59 %

soit 66,7 % de graisse solide : *stéarine* et *palmitine*.

33,3 % de graisse liquide : *oléine*.

La graisse solide est blanche, granuleuse, cristalline.

La graisse liquide est incolore, d'odeur faible.

B. *Suif de mouton*. — Il est plus blanc et plus jaune que le suif de bœuf. D'abord incolore, il contracte au bout d'un certain temps une odeur et une saveur caractéristique et rancit rapidement. Sous ce rapport, il est analogue au suif de chèvre et de bouc ; celui-ci possède également une odeur spéciale provenant de la présence d'un acide gras volatil : l'*acide hircinique* (Chevreul), à l'état frais le suif de mouton fond à 46° C, se congèle à 36° , à l'état vieux il fond à $49^{\circ}-50^{\circ}$, et se congèle à $39^{\circ}-40^{\circ}$.

Après solidification, la graisse a une surface lisse et accuse à l'intérieur de la masse des traces de matière cristalline.

Composition élémentaire :

Carbone	76,61 %
Hydrogène	12,03 %
Oxygène	11,36 %

Il se compose de stéarine + palmitine = 70 %.
oléine = 30 %.

Saindoux. — Le porc fournit deux sortes de graisse :
le *lard* et la *panne*.

1° Axonge : saindoux de panne.

2° Saindoux : graisse des autres parties du corps.

Caractères. — L'axonge est blanche, molle, inodore et insipide. Densité 0,938 à 15° C. Point de fusion 26 à 31° C.

La consistance du saindoux varie suivant la partie du corps de l'animal dont il provient. La graisse du lard est plus fusible que celle qui est déposée dans l'intérieur du corps, le long des côtes, sur les séreuses. D'autre part, dans les mois de janvier-février, le saindoux est meilleur et plus consistant que dans les autres mois de l'année. On cherche à expliquer ce fait par l'augmentation de la respiration déterminée par celle de la densité de l'air ; on en trouverait une preuve dans ce fait que le saindoux contient à cette époque moins d'hydrogène et plus de carbone, ce fait devant résulter lui-même de ce que dans l'appareil respiratoire, l'hydrogène dont l'affinité pour l'oxygène est plus grande aux basses températures, se combine tout d'abord avec l'oxygène.

Le saindoux est plus riche en oléine l'été, et plus riche en stéarine l'hiver.

Ceci est important à connaître, car nous avons été nous-même consulté à ce sujet.

Le saindoux de porc est blanc, granuleux, de consistance onctueuse, possède une odeur faible particulière, une saveur grasse agréable, un peu douçâtre sans être fade. Il fond entre les doigts.

Point de fusion : 32-33° C.

Solidification à 26°.

Beurre. — Ce produit constituera à lui seul la majeure partie des matériaux utilisés dans cette étude, sa consommation toujours croissante et ses altérations fréquentes en sont la raison.

Le beurre est un produit obtenu après plusieurs opérations avec la matière grasse du lait. Au point de vue chimique, il est constitué par 16 % d'eau, 2 % de matières diverses, et 82 % de matières grasses. Ces dernières sont des *glycérides*.

On a trouvé dans sa composition :

1° *Des acides fixes en présence de la vapeur d'eau.*

Ce sont les acides myristique, palmitique, oléique et stéarique.

2° *Des acides volatils en présence de la vapeur d'eau.*

Les uns *solubles* dans l'eau : acide butyrique et acide caproïque. Les autres *insolubles* : acide caprylique et caprique.

On y aurait trouvé également de l'acide arachnique et de l'acide laurique.

Chaque molécule de glycérine est-elle saturée par le même acide, ou chaque fonction alcoolique est-elle

éthérifiée par un acide différent ? BELL aurait trouvé un glycéride mixte où les acides butyrique, palmitique et oléique se trouveraient dans la même molécule.

RICHEMOND fait également remarquer que si la matière grasse était un mélange de triglycérides, on devrait pouvoir en séparer la tributyrine par l'alcool, ce qu'on ne peut faire.

BLYTH estime que la trioléine représente 42 %, la tristéarine et la tripalmitine 50 % environ.

RICHEMOND nous donne cette composition :

Butyrine	3,85 %
Caproïne	3,69 %
Capryline	0,55 %
Laurine	7,4 %
Myristine	20,2 %
Palmitine	25,7 %
Stéarine	1,8 %

Mais nous avons dans les matières diverses :

Caséine 0,5 à 1 %, moyenne 0,65 %.

Lactose, 0,20 à 0,5.

Acide lactique, 0,1 à 0,35.

Cendres, 0,20.

Propriétés physiques. — Densité : 0,91-0,98 à 15° C. Point de solidification : 20° à 24° C. Point de fusion : 31° à 36° C.

CHAPITRE II

Altérations des lipides

Avant d'entreprendre le principal chapitre de ce modeste travail, nous allons nous arrêter très succinctement aux quelques défauts qui peuvent altérer les lipides de nos denrées sans cependant s'accompagner d'un changement chimique des matières grasses. Défauts de saveur et d'arôme, de couleur et d'apparence, de corps et de texture surtout.

Pour ce qui intéresse les suifs et saindoux, les modifications de ce genre sont assez rares et proviennent presque uniquement de leur contact prolongé soit avec des métaux, soit plus souvent d'autres produits voisins d'odeur pénétrante : poissons, pétrole, etc... Au contact du cuivre notamment, ils prennent une teinte légèrement verdâtre, répartie d'une façon plus ou moins régulière. *La simple addition d'ammoniaque fait virer ce vert au bleu céleste*, mais il est le plus souvent inutile de recourir à cet artifice, la vue suffit à déceler ce défaut.

Une anomalie de couleur plus fréquente est la teinte jaunâtre que présentent toutes les graisses d'un même animal, c'est l'*adipoxanthose*, qui peut être alimentaire ou sénile ; dans cette dernière la pigmentation

peu prononcée est uniforme, tandis qu'elle ne l'est pas dans l'autre. Les animaux atteints d'adipoxanthose alimentaire présentent une pigmentation accentuée qui va en diminuant de la périphérie à la profondeur, du jaune orangé au jaune clair. Cette tendance peut avoir lieu au contact de l'oxygène de l'air. Le Professeur Ch. PORCHER, le premier en 1906, l'attribua aux lutéïnes ou *lipochromes* et montra qu'elle n'était pas due, comme certains le pensaient, à la bilirubine de l'ictère. Toutes les matières grasses sont plus ou moins colorées en jaune par la présence d'un hydrocarbure complexe, le *carotène* (hydrocarbure polyéthylénique) ayant des analogies avec la vitamine A, et les lutéïnes sont des *pigments caroténiques*. Cette coloration est simplement un défaut commercial de cause alimentaire car le carotène est retiré du règne végétal.

L'*arome du beurre* est excessivement variable et le plus souvent on peut dire qu'un *beurre à odeur anormale est un beurre altéré*.

Cependant en dehors de cela, on peut constater une odeur de poisson provenant du contact de cette denrée avec de la marée ; mais elle peut provenir aussi de la présence de certains métaux à l'état de sels et de l'oxydation.

L'odeur d'entrepôt ne se rencontre guère sur du beurre d'excellente qualité qui prend peu l'odeur, tandis qu'elle se développe rapidement sur du beurre de qualité quelconque ou inférieure ; on pense que cet arôme et saveur désagréables sont dus à la présence de substances fermentatives et moisissures qui sont plus tard d'actifs agents de la rancidité.

Le *goût de savon* rarement constaté dans nos pays est quelquefois rencontré aux Etats-Unis où l'on emploie la chaux et le bicarbonate de soude pour neutraliser une crème trop acide ou pour *rénover* les beurres.

Certaines bactéries peuvent communiquer au beurre des odeurs et des goûts anormaux.

Le *B. fluorescens*, par exemple, peut lui donner un goût de savon, l'*oïdium lactis* un goût de poisson ; certains ferments lactiques un goût huileux ; le *B. coli* et *alrogène* un goût amer.

Les bactéries de la putréfaction, parmi lesquelles les coli-alrogènes, forment le groupe le plus important, sont aussi la cause d'une saveur désagréable du beurre.

Les défauts de corps et de texture n'ont guère été signalés que pour le beurre, ils sont contrôlés par la qualité de la matière grasse, la température et les conditions de fabrication. Au point de vue consistance un beurre anormal est dur ou mou.

Un *beurre mou* fond rapidement à 18° C, la température trop élevée de l'eau de malaxage ou l'emploi d'une crème trop chaude font que cet aliment a une consistance grasseuse.

L'inverse est un *beurre cassant* : soit à cause de la température trop basse, soit surtout à cause de la nourriture des laitières.

Le Professeur A. TAPERNOUX avait déjà montré que l'incorporation de cosses de petits pois à l'alimentation donnait un beurre dur. HANSSON, reprenant la question, la compléta et put classer les aliments concentrés en différentes catégories de très haute importance dans les pays vivant de l'industrie laitière.

A titre de documentation voici les trois catégories indiquées par Hansson :

a) *Aliments concentrés donnant un beurre de consistance normale* : Tourteaux d'arachide, de coton, de soja. Farine de tournesol, avoine, son de blé.

b) *Aliments donnant un beurre exceptionnellement mou* : Tourteaux de tournesol, de colza, de sésame, et de graines de lin. Haricots de soja, drèches sèches.

c) *Aliments donnant un beurre dur* : Tourteaux de coco, de palme. Farine de tourteaux pauvres en matières grasses. Pois, légumineuses.

Au moyen de ce tableau, le producteur pourra donc à sa façon modifier sa marchandise.

RANCISSEMENT DES LIPIDES.

Tous les corps gras abandonnés à eux-mêmes sous l'action directe de l'atmosphère et de la lumière ne tardent pas à acquérir une odeur, une saveur, et une couleur spéciales que nul n'ignore, on dit qu'ils deviennent rances. En même temps, leurs constituants subissent de profondes modifications.

Nous allons d'abord étudier le phénomène lui-même, nous réservant le soin par la suite, d'approfondir les causes favorisantes et déterminantes, puis les moyens de le combattre et de le prévenir.

Il est difficile de donner une unique et exacte définition du terme : *rancissement*; chaque graisse s'altérant suivant la composition qui lui est propre.

MARCUSSON dit : lorsqu'on conserve des graisses soumises à l'action de l'air et de la lumière, il se produit, au bout d'un temps plus ou moins long, des phénomènes de décomposition particulière. Beaucoup de graisses acquièrent dans ces conditions, une odeur et une saveur plus ou moins désagréables en même temps que l'on observe une augmentation de leur teneur en acides gras libres. En même temps que ces acides, il se forme souvent des aldéhydes, des alcools libres, des acides gras inférieurs solubles dans l'eau et des éthers de ces acides, des acides gras hydroxylés, des anhy-

drides, etc... L'ensemble de ces phénomènes a reçu le nom de rancissement.

Les chimistes français l'étudièrent les premiers et dès 1814 constatèrent la formation d'acides gras libres et proposèrent une méthode pour leur entraînement par la vapeur d'eau ou leur dissolution dans l'alcool.

BERTHELOT, en 1855, dégage deux conclusions de ses études : le rancissement des graisses s'accompagnerait d'une absorption d'oxygène due à la présence d'oléine dans les matières grasses favorisée par la présence de métaux.

GROGER, en 1877, montre que les acides gras isolés des glycérides sont scindés en acides gras de poids moléculaires inférieurs et n'ont pas simplement absorbé de l'oxygène par voie d'addition. D'après lui, l'oxydation de ces acides gras inférieurs donne lieu à la *formation d'acides azélaïque et subérique*.

Pour d'autres, c'est surtout l'acide oléique qui est mis en liberté.

THUM montre que les acides palmitique, stéarique et oléique sont mis en liberté dans la proportion où on les trouve dans les graisses à l'état de glycérides.

SCALA, en 1897, isole de l'aldéhyde œnanthylrique, des acides formique, acétique, butyrique et œnanthique, ainsi que d'autres acides solubles non identifiés. En 1908, il isole en opérant sur du lard, les acides formique, butyrique, caproïque, butylique et nonylique. Il considère les aldéhydes et acides correspondants comme le produit de la décomposition de l'acide oléique et de l'oléine.

CANZONERI trouve les acides nonylique, azélaïque, formique et hydroxystéarique. L'absence d'aldéhyde formique fait penser que l'acide formique provient d'une lente oxydation de la glycérine.

POWICK n'accorde qu'un léger rôle à l'aldéhyde nonylique et attribue surtout l'odeur rance à l'aldéhyde heptylique.

DAKIN, en 1903, montre qu'au moyen d'oxydants faibles, les acides gras de l'acide formique à l'acide stéarique peuvent être oxydés à une température relativement basse et décomposés en une série de produits intermédiaires, cétone entre autres.

Que devient la glycérine dans tout ceci : on ne la retrouve que rarement à l'état libre ; elle est probablement oxydée comme les acides gras. Malgré cela, SALKOWSKI trouve de la glycérine en quantité appréciable accompagnée des acides caproïque, caprylique, hydroxypalmitique et hydroxyoléique sur des huiles de graines de coton vieilles de trente ans.

Il se forme aussi des peroxydes par fixation d'oxygène sur les doubles liaisons des acides gras non saturés, des glycérines, comme l'ont signalé VENTILESCO et POPESCO.

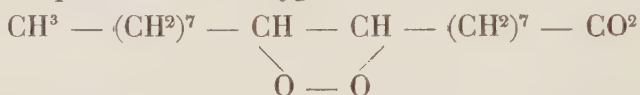
Théories sur la rancidité

Plusieurs théories ont été émises pour expliquer le développement du rancissement, surtout en ce qui concerne l'oxydation des acides gras et plus spécialement des acides gras non saturés.

Tschirch, en 1925, publie sa théorie sur l'auto-oxydation des graisses et l'explique par la formation d'ozonide. Ce corps obtenu par Molinari, en 1903, en faisant agir l'air ozonisé sur l'acide oléique, semble en effet se former dans les graisses rances.

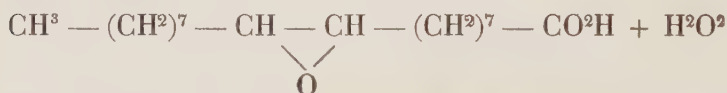
La rancidité suivant Tschirch apparaît en quatre phases : Prenons l'acide oléique comme exemple :

1° $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}^2)^7 - \text{CO}^2\text{H}$
donne par fixation d'oxygène :

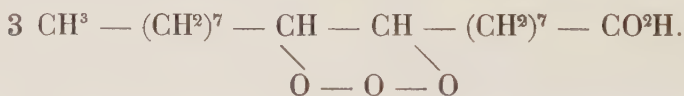


qui est un peroxyde.

2° Ce corps en présence de l'eau existant dans les graisses donne :



O^3 est formé par la présence d' $\text{H}^2 \text{O}^2$ et il se forme de l'ozonide.



4° Sous l'action de l'eau cet ozonide se scinde par son milieu :

De la moitié gauche : le non aldéhyde, la nonylcétone et l'aldéhyde azélaïque.

De la moitié droite : les acides pélargonique, azélaïque.

Ces corps furent isolés et obtenus par Harries en faisant agir l'eau sur l'ozonide oléique.

GARRETT opérant sur du beurre se rend compte de sa faculté d'oxydation et de son état d'oxydation en étudiant son exigence en permanganate de potasse. Il voit que les besoins en permanganate progressent au fur et à mesure que l'oxydation de la matière grasse augmente. Sur un échantillon de beurre frais, l'absorption apparente de l'oxygène ne commence qu'après un certain laps de temps, mais à partir de ce moment, parallèlement à l'augmentation de volume d'oxygène absorbé, il y a une diminution de la quantité de permanganate nécessaire pour l'oxydation.

Voici sa théorie que nous pensons juste, *car il ressort de nos expériences que certains corps gras rances quant au goût ne présentaient aucune des réactions spécifiques de la fixation d'oxygène*. De petites quantités d'eau existent dans la matière grasse du beurre qu'il est impossible de sécher complètement sans le soumettre à des températures élevées pendant une longue période. Il en résulte que l'hydrolyse d'une petite quantité de matière grasse a lieu et que des acides gras libres sont libérés ainsi que le montre l'équation suivante :

Glycéride + H_2O + chaleur $\longrightarrow$ glycérine + acide gras libre.

Les acides gras ainsi libérés s'ajoutent à ceux déjà présents dans la matière grasse. On pense qu'ils agissent alors comme *catalyseurs* ou accélérateurs de l'absorption d'oxygène. Si ceci est exact, il en résulte que la source de ces acides doit atteindre un certain potentiel avant que l'absorption d'oxygène ne commence.

La présence des acides gras libres agissant comme

catalyseurs fait que les glycérides sont plus susceptibles de s'oxyder, en même temps la présence des catalyseurs accélère l'oxydation des matières grasses. Il est possible que l'augmentation de l'intensité de l'oxydation soit due à la formation de composés non saturés. ROGERS dit que l'oxydation des matières grasses semble être une formation de composés non saturés ; aussitôt que la séparation des molécules a lieu, il se forme des substances de nature *catalytique* et l'absorption de l'oxygène devient rapide.

Il est probablement aussi exact de dire que les acides saturés sont oxydés en acides d'un poids moléculaire plus bas, mais cette réaction ne peut pas commencer avant que toutes les liaisons éthyléniques n'aient été satisfaites.

La durée d'exposition des matières grasses à l'oxygène avant l'oxydation s'appelle : *période d'induction*. Elle est variable suivant les graisses : les graisses animales ont une période d'induction courte, ce qui explique leur altération rapide et leur conservation difficile par rapport aux graisses végétales qui ont une période d'induction beaucoup plus longue.

De ces différentes théories, nous devons retenir beaucoup de choses.

Dans le rancissement, il y a :

- 1° Production d'acides gras libres.
- 2° Production de corps analogues aux peroxydes.
- 3° Production de corps à fonctions aldéhydrique et cétonique.

Et quant à son fonctionnement :

1° Une légère hydrolyse des matières grasses pendant la période d'induction est un facteur de libération des acides gras libres qui agissent ensuite comme catalyseurs envers l'absorption d'oxygène.

2° Un certain potentiel catalytique doit être atteint avant que l'absorption ne commence.

Les nouveaux corps apparaissant dans le rancissement nous aideront à le caractériser.

RANCISSEMENT ET ACIDITE.

Le Professeur REID, de l'Université de Missouri, faisant des études sur le beurre, remarque que, indépendamment du rancissement, il se produit dans le beurre un goût de poisson provenant d'oxydation et de la présence de certains métaux, provoqué par une modification chimique dans laquelle la teneur en acidité joue le seul rôle et qui est favorisée par la présence de petites quantités d'oxygène.

HUNZIKER soutient la même idée, mais accuse la trop grande acidité de provoquer un goût de suif du beurre.

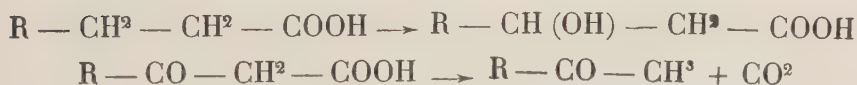
P. BRUÈRE et FOURMONT se livrent à des expériences très serrées de la manière suivante. Ils partent de la graisse de bœuf premier jus, telle qu'elle est livrée dans l'armée avec une faible acidité 0,3 à 0,6 % en acide oléique en moyenne. Ils la mettent sans aucune précaution dans des flacons mal bouchés. Au bout de six mois, elle atteint une acidité de 1 %, en un an de 2 %, elle est alors complètement rance et donne les réactions des aldéhydes.

Si les flacons privés d'air et hermétiquement bouchés sont conservés pendant cette même période, l'acidité ne varie point, mais la graisse n'est pas rance. Une graisse conservée depuis 1891 dans ces conditions avait

une acidité de 43,6 % et il fut impossible d'y découvrir aucune trace d'aldéhydes ni de peroxydes.

Donc toutes les matières grasses rancies normalement voient leur acidité croître avec leur altération, au moins pendant la première partie du phénomène, tandis que la réciproque n'est pas vraie et que des graisses à très forte acidité ne sont point forcément rances.

En effet, après formation des acides gras libres, il y a d'après DAVID en plus de l'oxydation à la double liaison des acides non saturés une autre oxydation analogue à celle de DAKIN qui tend à former des méthylcétone aux dépens des acides suivant le schéma suivant :



Cependant dès qu'une graisse aura une acidité dépassant 1 % en acide oléique, elle devra être suspectée.

D. C. DYER prétend, au contraire, que la rancidité du beurre qui est regardée comme l'associée de l'acidité, peut apparaître dans la matière grasse du beurre sans manifestation d'une augmentation d'acidité.

CHAPITRE III

Réactions de rancissement des graisses

De nombreuses réactions ont été proposées pour déterminer le rancissement. On peut les partager en deux grands groupes :

1° *Réactions mettant en évidence la formation d'aldéhydes et de cétones ;*

2° *Réactions basées sur la fixation d'oxygène par les graisses avec formation de peroxydes.*

On peut également noter des réactions basées sur la présence d'acides particuliers : caprylique par exemple qu'on peut rattacher au premier groupe.

A) RÉACTIONS ALDÉHYDIQUES

Nous allons les rappeler brièvement. Les principales par ordre chronologique sont :

A) *Réactions de LANGBEIN et STOHLMANN*, qui utilisent l'action des acides sulfurique ou azotique sur les aldéhydes butyrique, œnanthylique et pélargonique trouvés dans les graisses rances (observation de coloration).

B) *Réaction de KREIS* qui utilise un réactif à la phlo-

roglucine chlorhydrique donnant une coloration rose ou rouge avec les graisses altérées.

C) *Indice d'oxydation d'ISSOGLIO*, qui est le nombre de milligrammes d'oxygène nécessaire pour oxyder les produits organiques distillés à la vapeur et contenus dans 100 grammes de graisse.

D) *Recoloration de la fuchsine bisulfitée* proposée en 1923 par H. S. BAILEY et H. C. EBERT. En 1924, par Von FELLEBERG, et en 1926, par INIKLOV et SHOSHIN.

E) *Réaction de STAMM* avec la diphenylcarbazine, donnant une coloration rose au bain-marie avec les graisses altérées.

La réaction de KREIS est de beaucoup la plus employée, surtout en Allemagne et aux Etats-Unis, où elle est en quelque sorte officielle dans les laboratoires de chimie alimentaire. Signalons son inscription depuis 1907 à la Pharmacopée Suisse à propos de l'axonge.

TECHNIQUE COURANTE MODIFIÉE PAR KERR. — On agite 10 cm³ de la matière grasse à l'état liquide avec 10 cm³ de ClH concentré pendant 30 secondes ; on ajoute 10 cm³ d'une solution à 0,10 % de phloroglucine dans l'éther éthylique et on agite encore pendant 30 secondes. Une coloration rose ou rouge apparaissant dans la couche acide après séparation des liquides, indique une graisse rance.

L'essai peut être approximativement quantitatif et le laboratoire de l'Inspection alimentaire de Washington divise les graisses en 4 groupes :

1° *Graisses ne donnant pas la réaction de KREIS ;*

2° *Graisses donnant la réaction, mais ne la donnant plus à la dilution de 1 à 10 dans le kérosène ;*

3° *Graisses donnant la réaction de 1 à 10 mais ne la donnant pas de 1 à 20 ;*

4° *Graisses donnant la réaction à la dilution de 1 à 20.*

Une seule exception : l'huile de coton fraîche donne la réaction.

On peut aussi contrôler spectroscopiquement par observation d'une bande assez étroite dans la région du vert.

Cette méthode rapide et nette dans presque tous les cas, donne quelquefois lieu à la formation d'une émulsion gênante, aussi on remplace souvent la solution éthérée de phloroglucine par une solution à 5 % en employant X gouttes au lieu de 10 cm³ ainsi que l'ont recommandé TAFTEL et REVIS. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée, elle nous a été d'un grand secours.

On peut utiliser de nombreux solvants, notamment : acétone, alcool, éther, chloroforme, alcool isopropylique, etc..., de même on peut remplacer ClH par SO⁴H².

INDICE D'OXYDATION D'ISSOGLIO. — Cette méthode de détection de la rancidité est un véritable dosage. Il s'agit de déterminer le nombre de milligrammes d'oxygène nécessaires pour oxyder les produits organiques distillés à la vapeur et contenus dans 100 grammes de graisse.

Technique. — Peser exactement 20-25 grammes de graisse dans un ballon de 800 cm³ contenant 100 cm³ d'eau, dans lequel barbotte la vapeur à une vitesse telle qu'elle distille et se condense à raison de 100 cm³ en 10 minutes. Homogénéiser le distillat, y mettre 10 cm³ de SO⁴H² au 1/5 et exactement 50 cm³ de

N

MnO⁴K à ——. Le vase est relié à un réfrigérant à

100

reflux. Faire bouillir le liquide dans le vase pendant 5 minutes. Laisser refroidir. Ajouter 50 cm³ d'acide

N

oxalique — et agiter.

100

Après quelques secondes le liquide devient limpide et

N

complètement incolore. Titrer avec MnO⁴K à —

100

jusqu'à coloration rose.

Faire un essai à blanc sur 10 cm³ d'eau distillée.

Si n est le nombre de cm³ de MnO⁴K de l'essai à blanc,

N pour la graisse,

P le poids de la matière grasse employée.

on aura :

80

Indice d'oxydation = (N—n) × —

P

de bonnes graisses de bœuf vont jusqu'à 15 et 16.

Malheureusement cette méthode est très longue.

RÉACTIONS A LA FUCHSINE BISULFITÉE, préconisée pour la recherche d'aldéhydes et de cétones dans les matières grasses rances.

BAILEY et EBERT étendent la graisse sur du papier filtre qui est roulé et introduit dans un tube de verre chauffé ; un courant d'air lent traverse le tube puis barbote dans le réactif de SCHIFF. On note le temps que met à se colorer le réactif dans des conditions déterminées. Von FELLEBERG agite l'huile ou la graisse fondue directement avec le réaction fuchsine-bisulfitée et compare l'intensité de la coloration obtenue avec des étalons au MnO^4K .

INIKLOV et SHOSHIN ajoutent de l'éther de pétrole et emploient des étalons au formol.

Ces méthodes essayées, celle de Von FELLEBERG en particulier, ont donné des résultats constants, sauf pour les graisses très rances, qui n'agissent plus du tout sur le réactif ce qui doit nous rendre prudent dans les conclusions.

B) RÉACTIONS BASÉES SUR L'ABSORPTION D'OXYGÈNE

Qui déterminent la formation de véritables peroxydes décelables par les réactions ordinaires de ces corps.

I. *Réaction de Ventilesco et Popesco* basée sur le fait que les graisses rances ayant fixé de l'oxygène qui peut être déplacé par des peroxydases donnent une coloration bleue par le réactif au Gaïac.

II. BULIR recherche l'oxygène actif d'abord avec la diparadiaminodiphénylamine, puis par l'iodure de potassium.

a) LEA indique un dosage basé sur ce dernier procédé.

b) TAFFEL et REVIS étudient les conditions d'action des graisses rances sur l'iodure de baryum.

III. W. L. DAVIES utilise le bleu de méthylène réduit comme réactif de l'oxydation.

A) RÉACTION DE VENTILESCO et POPESCO

Technique

Prélever 10 cm³ de graisse et les fondre vers 40°-50°. Ajouter IV-V gouttes de solution d'hémoglobine à 3 %, puis X gouttes de teinture de Gaïac à 5 % dans l'alcool à 70 %. Enfin 10 cm³ d'eau distillée. On agite fortement et on laisse reposer. Une coloration bleue plus ou moins intense indique la présence d'oxygène actif, donc l'oxydation de la graisse.

Dans le cas de graisses peu rances, il est recommandé d'ajouter de l'alcool. FOURMONT a essayé également l'alcool associé à la pyridine qui augmente encore la sensibilité par fixation de la concentration en ions H. L'essentiel est d'opérer toujours dans les mêmes conditions.

B) ESSAIS AUX IODURES

1° *Essai* BULIR à l'iodure de potassium. 1 gramme de graisse est dissout dans 10 cc. d'éther de pétrole, on ajoute 2 cc. d'une solution d'iodure à 20 % dans l'alcool à 90°, puis 15 cc. d'eau. On agite et après pas-

sage de l'iode dans l'eau, on ajoute de l'empois d'amidon qui bleuit si la réaction est positive.

2° *Réaction de LEA* indique un dosage basé sur le principe suivant : chauffer la graisse dans une solution d'acide acétique et de chloroforme en présence d'iodure de potassium et sous l'azote ; refroidir, diluer dans

N

l'iodure à 5 % et titrer avec l'hyposulfite à ———.

500

3° *Essai de TAFTEL et REVIS* à l'iodure de baryum, pour mesurer les peroxydes facilement réductibles dans les graisses rances.

Ainsi qu'on le voit, la méthode à l'IK est très séduisante et avant de connaître les récents travaux de TAFTEL et REVIS, P. BRUERE et A. FOURMONT avaient déjà essayé de mettre en pratique le dosage de LEA qui présente quelques inconvénients.

Aucun temps de chauffage en présence de l'acide acétique n'est donné, pas plus que la concentration et que le temps d'action de l'iodure. Ils ont essayé de :

a) Préciser l'importance de ces facteurs dont ne s'occupent pas non plus TAFTEL et REVIS.

b) Eliminer l'emploi de l'azote pour aboutir à une méthode simple et rapide.

Ils proposent la méthode suivante : Prendre 5 grammes de graisse et les dissoudre à froid dans 30 cc. du mélange suivant :

Acide acétique 20 cc.

Alcool à 95° 25 cc.

Chloroforme Q.s.p. 100 cc.

Ajouter 1 gramme d'IK finement pulvérisé et agiter. Au bout d'une demi-heure de contact verser 50 cc.

d'eau distillée, puis agiter pour dissoudre complètement l'iodure et titrer avec l'hyposulfite à —
50

(avec ou sans empois d'amidon suivant la quantité d'iode libérée). Si la graisse est très oxydée, on pourra opérer sur 1 ou 2 grammes de graisse puisque la libération d'iode est proportionnelle à la quantité de peroxydes.

Cette méthode a de nombreux avantages : elle correspond à la réaction de VENTILESCO. Elle est plus précise et permet de trouver des différences dans des cas où la réaction de VENTILESCO est négative (beurre par exemple). Au delà de 5 cc. d'I à N/50 pour 5 gr. de graisse, soit 1 cc. d'I N/50 par gr. de graisse on peut déjà dire qu'une matière grasse commence à rancir.

MÉTHODES UTILISANT DES COLORANTS

W.-L. DAVIES le premier eut l'idée d'employer un colorant réduit qu'il réoxydait par les produits d'oxydation de la graisse. Il utilisait le *bleu de méthylène réduit par les réductases du lait crû* et le réoxydait au moyen de la graisse altérée, la coloration bleue plus ou moins intense indiquait le degré du rancissement.

L'imperfection de la méthode ne permettait de reconnaître que les graisses très rances.

A. FOURMONT la perfectionna et la rendit très sensible en utilisant les colorants de CLARK dans la recherche du pH. De cette façon la méthode indique les différents degrés d'oxydation quantativement et qualita-

tivement. A l'aide d'un appareil très simple, il réduit les colorants par l'H naissant et les réoxyde par l'échantillon de graisse. Des expériences lui ont montré qu'il suffisait de faire appel aux seuls colorants suivants:

<i>Vert JANUS</i>	{ incolore
	{ rose ou voisin de rose
	{ bleu

Bleu de méthylène

O. chlorophénol.

Cette méthode précise et simplifiée est certainement la meilleure, car elle permet de suivre la marche de l'oxydation alors que les réactions de KREIS, de VENTILESCO-POPESCO sont encore négatives. C'est la seule aussi qui permet de juger l'état de fraîcheur d'une graisse.

MODIFICATIONS ANALYTIQUES PRODUITES PAR LE RANCISSEMENT DANS LES LIPIDES

Nous n'allons décrire dans ce chapitre que les méthodes nous ayant servi à suivre les effets protecteurs du froid et de l'anhydride carbonique dans l'entreposage. Au point de vue chimique, un seul indice d'iode fut utilisé. *Indice d'iode*: nous avons employé une méthode particulière, très rapide et nous ayant donné d'excellents résultats, due à BELLIER du *Laboratoire Municipal de Lyon*.

Pour cela deux solutions sont nécessaires:

Solution I

Acide acétique cristallisé	500 gr.
Chloroforme	500 gr.
Sublimé	saturé
I K à 10 %	10 cc.

Solution II

Iode bi-sublimé	33 gr. 5
Brome	13 gr. 5
Acide acétique cristallisé	950 gr.
Sublimé	95 gr.

Elles doivent être préparées et *titrées à l'hyposulfite puis laissées 48 heures au repos avant l'usage*.

On pèse exactement 1 gr. de graisse filtrée dans un *Erlenmeyer* d'environ 100 cc. On y ajoute au moyen d'une pipette 20 cc. de la solution n° 1, la graisse s'y dissout parfaitement, puis on porte le tout sous une burette graduée qui contient la solution n° 2 que l'on fait tomber goutte à goutte jusqu'à ce qu'il y ait coloration *bordeaux* persistant au moins cinq minutes après agitation. Le nombre de dixièmes de centimètres cubes employés donne ainsi l'indice d'iode.

Nous avons trouvé comme indices d'Iode moyens :

Saindoux	53 à 59
Suif de bœuf	34 à 47
Beurre	25 à 42
Suif de mouton	33 à 39

Sous l'effet de l'oxydation, l'indice d'Iode d'un échantillon décroît d'une façon sensible, même avant que la graisse soit rance, ce qui reflète la fixation d'oxygène sur les doubles liaisons.

Nous verrons ses variations par les résultats de nos expériences.

Au point de vue physique, nous nous sommes occupé de l'*Indice de turbidité* et du *point de solidification*.

INDICE DE TURBIDITÉ. — Cet indice donne la turbidité des matières grasses ou température critique de dissolution. Il correspond à l'*Indice de CRISMER*. Nous avons opéré comme suit:

On met dans un tube à essai 1 gr. de graisse filtrée, puis 5 cc. d'un mélange de toluène pur et d'alcool absolu (Densité 0,7967) préalablement ajusté. On porte le tout au bain-marie, un thermomètre plongeant dans

le liquide du tube et on chauffe en agitant de temps en temps jusqu'à ce que le mélange graisse-solution soit limpide. On laisse ensuite refroidir lentement et à l'apparition du trouble, on note la température T.

Sans toucher au mélange, on lui ajoute une goutte de *phénolphtaléine* et on titre l'acidité à la soude N/10. Soit n le nombre de cc. ajoutés ; pour 1 cc. de soude N/10, on augmente T de 4° et pour n cc. de 4 n. Donc l'Indice de turbidité égale $T + 4n$.

Voici les indices moyens que nous avons trouvés :

Beurre	55 à 60
Oléo-margarine	44 à 46
Suif de bœuf	74 à 77
Saindoux	72 à 75

Au cours du rancissement l'indice de turbidité subit une forte diminution à mesure que la proportion d'acides gras libres permet aux glycérides de se dissoudre dans l'*alcool-toluène*.

POINT DE SOLIDIFICATION. — Suivant les indications de A. FOURMONT, nous ne nous sommes pas arrêté à la détermination du point de fusion dont la température ne peut être nettement définie pour les corps gras.

La détermination du point de solidification est bien plus précise et plus facile.

On fond quelques grammes de graisse dans un tube à essai, un thermomètre y est introduit que l'on agite continuellement pendant le refroidissement. La température diminue et, à un certain moment, la graisse se trouble et se fige, la chute du mercure devient stationnaire, puis celui-ci remonte de quelques degrés si l'on

continue à agiter. *Ce maximum est le point de solidification qui est constant pour un même échantillon.*

Les acides gras libres étant à points de solidification plus élevés que les corps gras complexes, il est naturel que le point de solidification d'une graisse augmente avec le rancissement.

Nous avons trouvé les températures suivantes :

Beurre	20° 5 à 21° 5
Suif de bœuf	39° à 41° 5

EXAMEN DES GRAISSES A LA LUMIÈRE DE WOOD

Cet examen semble devoir acquérir une importance réelle. Jusqu'à présent, on s'était borné à l'utiliser pour lutter contre les falsifications des graisses par leur différence de fluorescence. Maintenant en étudiant un échantillon de graisse fraîche et en notant sa fluorescence, il est possible de suivre les modifications causées par le rancissement si on admet que la fluorescence se modifie proportionnellement à l'altération étudiée.

CHAPITRE IV

Facteurs agissant sur le rancissement

Il y a lieu de séparer, pour cette étude, les matières grasses en deux groupes. Le premier sera formé par les matières grasses animales pures, obtenues par purification industrielle et stérilisation : suif de bœuf et saindoux, par exemple.

Dans le second, le plus important, nous mettrons les autres corps gras de même origine ayant subi une certaine préparation mais non une stérilisation (beurre, lard).

Il est certain que toutes les causes favorisant l'altération du premier groupe auront une action identique sur le second, tandis que les actions microbiennes, mycosiques et diastasiques agissant sur le second n'influent pas le premier.

Deux sortes de causes : causes favorisantes d'abord, puis causes inhibitrices dont l'étude découle de celle des premières.

A. CAUSES FAVORISANTES

Parmi elles :

Causes physiques : lumière, chaleur.

Causes chimiques : oxygène de l'air, métaux, humidité.

Causes biologiques : diastases, bactéries, moisissures.

ACTION DE LA LUMIÈRE. — Il est extrêmement difficile d'isoler uniquement l'action de la lumière. Chacun sait que les graisses exposées à la lumière naturelle perdent leur couleur et pâlissent. M. F. LAUTERWALD dit qu'il suffit d'exposer à une lumière solaire un échantillon de beurre frais, pendant dix minutes, pour qu'il prenne un aspect et un goût *sébacés*.

Dans les expériences entreprises, on est peu sûr d'éliminer complètement d'autres facteurs tenaces tels que : *air* et *humidité*. Ceci fait que les auteurs concluent différemment.

WALKER, OESTERMANN et WAGNER opérant en tubes scellés avec atmosphère d'azote prétendent que la lumière peut faire rancir seule. Tandis que RITSERT soutient le contraire.

En l'absence ou en présence de l'air, elle agit probablement d'une manière différente. A. FOURMONT dé-

bouchant des flacons hermétiquement fermés depuis quarante ans ne constate guère qu'une augmentation d'acidité sans rancissement. La lumière donnerait peut-être lieu à la formation d'acides gras que l'air transformerait en produits de rancissement. Ceci ne ferait que confirmer l'action de cet agent.

Ce sont les *rayons ultra-violet*s de la lumière solaire qui agissent; nous connaissons leurs propriétés de premier ordre et leur *action activante* des réactions chimiques qui expliquent que le rancissement apparaît très vite en leur présence. Leur pouvoir décolorant non moins considérable explique aussi le blanchiment des graisses en couche superficielle, car ils ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la masse.

ACTION DE LA CHALEUR. — Nul n'ignore que le rancissement apparaît plus vite pendant les saisons chaudes qu'en hiver. La chaleur modérée accélère des réactions qui, à l'état normal, se déroulent lentement : elle favorise la naissance d'autres réactions, peut en précipiter la marche et en augmenter l'intensité. A partir d'un certain degré au contraire, elle est un agent conservateur en détruisant ferments et diastases et en éliminant les traces d'eau.

ACTION DE L'AIR. — L'air pur s'entend : c'est-à-dire débarrassé de toutes ses particules étrangères : poussières, spores mycéliennes et microbiennes, etc... Air sec aussi, car l'humidité de l'air atmosphérique joue un rôle tout différent. LEKOWITSCH assure que l'air sec n'a aucune action, des graisses conservées pendant dix

ans dans des bouteilles scellées n'ayant pas accusé le moindre rancissement, mais une très légère acidité provenant de l'eau contenue dans le corps gras.

Nous pensons cependant que l'oxygène de l'air sec n'est pas sans action sur les liaisons éthyléniques d'un grand nombre de corps gras. Les méthodes de conservation d'ailleurs ont presque toutes pour but d'empêcher et de combattre cette action néfaste.

ACTION DE L'HUMIDITÉ. — Le rôle de l'eau est immense dans le rancissement, elle agit soit par elle-même en apportant la matière nécessaire à l'hydrolyse sous l'action des diastases, soit en favorisant la culture des bactéries et moisissures qui ne peuvent vivre et cultiver dans un milieu rigoureusement sec. DIETERICH, d'ailleurs, a montré que le suif et le saindoux additionnés d'eau subissaient une forte augmentation de l'hydrolyse. Mais il est extrêmement difficile d'isoler l'action de l'humidité, comme celles des facteurs précédents, car toutes s'enchevêtrent et si elles disparaissent (c'est le but de la mise en conserve), on peut conserver indéfiniment des graisses intactes. FRIEDEL a bien trouvé des glycérides non altérés (palmitine et stéarine) conservés depuis des milliers d'années dans les fouilles d'Abydos.

ACTION DES MÉTAUX. — Nous avons vu qu'en 1855 BERTHELOT conclut que l'absorption d'oxygène dans le rancissement est favorisée par la présence des métaux. Pulvérulents, ils sont, en effet, de puissants catalyseurs et le sont encore à *l'état de traces* et à *l'état com-*

pact (récipients). Tous sont nocifs, mais pas avec la même intensité. Par ordre d'activité décroissante, nous notons: le cuivre, le zinc, l'étain, l'aluminium, et le fer (KERR).

CAUSES MICROBIENNES. — Le rôle joué par les bactéries dans la décomposition des graisses dans leur milieu naturel n'est pas une chose de peu d'importance; bien que le rôle qu'on leur a assigné regardant la production de la rancidité fut une chose fort discutée avant guerre. Cette question a surtout une réelle importance dans la production beurrière, c'est donc sur le beurre que nous allons l'étudier.

Les microbes ne se développent pas facilement dans le beurre; la teneur en eau est faible et la matière grasse est plus difficile à décomposer que les matières azotées et les sucres. Toutes les manipulations auxquelles cette denrée est soumise la contaminent profondément, de sorte que le nombre total des micro-organismes du beurre n'a qu'une importance relative auprès de la variété des espèces.

LAFAR a signalé de 12 à 20 fois 10^6 de germes par gramme de beurre, surtout abondants en couche superficielle.

On y trouve avant tout des ferments lactiques et des ferments donnant l'arôme. Les premiers se présentant comme *streptocoques*, plus rarement le *B. acidi lactici* ou des microcoques du *B. lactis acidi*; enfin des *B. casei* qui font fermenter la glycérine. On a également signalé la présence de bactéries chromogènes, de *proteus*, de *ferments butyriques*, des *actinomycètes streptothrix*

alba et *chromögena*, *cladosporium butyri* et surtout des mucorinées. JENSEN a compté 420.000 globules de levures par gramme de beurre, certains font fermenter les sucres, d'autres saponifient la matière grasse.

Microbes d'altération du beurre. — REIMANN et JENSEN ont montré que les microorganismes notamment les moisissures étaient avec l'air et la lumière les agents les plus actifs de ces altérations. Depuis longtemps on sait que le *Penicillium glaucum* saponifie les glycérides à acides gras volatils avec mise en liberté de ces acides.

L'*oïdium lactis* ne fait jamais défaut à la surface du beurre, c'est lui qui décompose les matières albuminoïdes jusqu'à la formation d'ammoniaque qui se combine aux acides gras libres pour donner des corps à odeur accentuée (ORLA-JENSEN). La formation des éthers serait due surtout au *penicillium glaucum* et au *cladosporium butyri*. Le premier agit seulement en symbiose avec l'*oïdium lactis* qui active d'ailleurs l'action du *cladosporium*. La plupart des ferments de la rancissure sont aérobies, l'altération va donc de l'extérieur vers l'intérieur: *micrococcus prodigiosus*, *B. fluorescens liquefaciens*, *bactridium lipolyticum*, *B. butyri colloïdeum*, etc... Tous ces microbes peuvent faire rancir le beurre et le font d'autant plus qu'il y a la plupart du temps associations microbiennes.

Sur les graisses animales ce sont surtout des mucorinées que nous trouvons: *thamnidium elegans*, *mucor mucido*, *rhizopus nigridans*, *cladosporium herbarum*, *mucor spinosus*, formant des taches de dimensions variables et de colorations diverses à la maturité: brunes,

bistres ou vertes, certaines restent blanches. Elles donnent outre le rancissement de rares odeurs anormales de *souris* ou de *moisi* dues aux modifications chimiques.

Comment agissent ces microorganismes?

Nous avons vu dans les théories sur le rancissement que DAKIN en 1903 montre qu'avec des oxydants faibles tous les acides gras de l'acide formique à l'acide stéarique peuvent être oxydés et être décomposés en une série de produits intermédiaires, cétones entre autres. Les bactéries et les moisissures d'après FRIEZ-DAVID donnent les mêmes résultats.

Une hydrolyse a lieu d'abord, qui est déterminée par l'action des bactéries et moisissures pour lesquelles la caséine et le lactose présentent un terrain de culture favorable, et grâce à leurs diastases les autres phases du rancissement succèdent.

Puisque les bactéries ne se propagent pas en graisse pure et sèche, mais doivent avoir des aliments azotés aussi bien que de l'humidité, les conditions pour leur activité, comme l'a démontré LEKOWITSCH, sont les mêmes que pour l'activité des enzymes d'où il suit qu'il est extrêmement difficile de dire où l'action des unes ou des autres cesse. Il semblerait à H.-W. WILEY qu'il est probable que le dédoublement de la graisse peut être attribué aux deux : enzymes et bactéries, tandis que la décomposition en acides gras libres et glycérine doit être incriminée aux bactéries seulement. Ceci nous conduit à l'étude de la lipase.

ACTION DE LA LIPASE. — Claude BERNARD le premier avait vu que lorsqu'on émulsionne les graisses avec le suc pancréatique, la matière grasse se décompose en glycérine et en acides gras ; sous l'influence d'une diastase appelée lipase.

Or, on sait qu'une lipase est sécrétée également par un grand nombre de bactéries : *B. fluorescens liquefaciens*, *B. pyocianus*, *B. fluorescens*, *Micrococcus prodigiosus*, *B. Ruber*, *Streptothrix alba*, etc.. et certainement par beaucoup de celles du beurre et qui amènent son rancissement, certaines levures et presque toutes les moisissures.

Sa température optima d'action est 45° C., la réaction est sensiblement proportionnelle à la quantité de lipase entre 20° et 45°. Elle est détruite vers 60°. Il résulte des recherches faites sur les beurres maintenus à basse température (DORNIC, DAIRE, MARSCHALL et CHOT) ainsi que celles de BLANCHARD que la lipodias-tase peut encore être active à des températures plus basses que — 5° C. (FICHETA). Son action est favorisée au début par la présence d'un acide, l'acidité la plus favorable étant comprise entre N/3 et N/10; les alcalis sont nuisibles. TANAKA prétend que son action est retardée par les sels de Baryum, Strontium, Calcium, Cuivre.

La lipase hydrolyse aussi bien les éthers simples que les graisses plus complexes; c'est une diastase qui fait la synthèse ou l'hydrolyse des matières grasses, car elle est réversible: on connaît l'*antilipase*.

Sous l'action des diastases sécrétées par les microbes ou les moisissures, les glycérides sont dédoublés; la

glycérine provenant de la saponification est consommée par les microorganismes et l'acidité libre du corps gras augmente.

Peut-être existe-t-il diverses lipases⁹ Chaque race de microbes en possède peut-être une particulière ; cela expliquerait les différences d'action de ces infiniment petits sur les lipides.

B. FACTEURS RETARDANT OU EMPECHANT LE RANCISSEMENT

Leur étude est plus facile maintenant que nous avons un aperçu des causes le favorisant. Elle se divise comme la partie précédente en étude des facteurs chimiques, physiques et biologiques.

Les premiers d'entre eux comportent les substances antiseptiques, leur usage est peu répandu parce que généralement prohibé, seul le sel attirera notre attention.

Il en est différent des causes inhibitrices physiques dont l'emploi a un développement sans cesse croissant; nous nous arrêterons particulièrement à l'étude du *froid* dont nous avons pu étudier les effets bienfaisants aux *Entrepôts frigorifiques lyonnais*, et nous parlerons aussi longuement des récents résultats obtenus par l'entreposage en atmosphère d'anhydride carbonique.

Enfin les facteurs agissant directement sur les microorganismes, nous retiendront un peu et feront pendant à la partie similaire des causes favorisantes. Après avoir décrit quelques moyens de remédier au rancissement, nous terminerons cette étude par la communication de nos expériences et nous en discuterons les résultats.

LES ANTI-OXYGÈNES. — Nous ne saurions passer sous silence les récentes recherches de MOUREAU et DUFRAISSE et celles plus anciennes de A. LUMIÈRE, sur le pouvoir antioxydant de certains corps et en particulier des phénols. Ces auteurs ont montré, en effet, que certains phénols (mono-phénols, diphénols, polyphénols), annihilent complètement ou en partie, les phénomènes d'oxydation. L'*hydroquinone* (diphénol 1-4), par exemple, à la dose de un millième, empêche l'absorption d'oxygène et l'oxydation spontanée des substances autooxydables. C'est le cas, en particulier, pour l'*aldéhyde benzoïque* qui, exposé seul à l'air, donne rapidement un peroxyde, tandis que l'*adjonction d'hydroquinone arrête net l'oxydation*. De même, on a pu empêcher l'épaississement de certaines huiles siccatives, telles que l'huile de lin, en leur incorporant de l'hydroquinone. Au point de vue alimentaire, leur emploi se heurte à une difficulté presque insurmontable, car parmi ces corps nombreux, la plupart ont un goût et une toxicité qui en rendent l'utilisation impossible; c'est ainsi que le *naphtol*, dont le rôle anti-oxygène est certain, peut difficilement être incorporé à un produit comestible.

Pour la préservation des graisses, différents produits à caractère anti-oxygène, dérivés des amines furent essayés, mais ils se révélèrent impropres par leur toxicité, le goût ou l'odeur de marée communiquée aux échantillons, alors que dans d'autres industries (caoutchouc), ils font merveilles.

ACTION ANTISEPTIQUE DU SEL. — O. TETTICK a reconnu que le sel dans la proportion de 2,5 % agissait surtout sur les moisissures et à la dose de 4 % sur les ferments lactiques, il en résulte que pour le beurre, il faut éviter un salage trop copieux. L'influence de cette dose de sel sur les moisissures fut confirmée par les recherches de THOM et SHAW.

Les Bact. aérogènes sont bien plus résistantes. D'après les expériences de BROWN, le sel agit plus énergiquement sur les espèces qui liquéfient la gélatine que sur celles qui n'ont pas cette propriété.

RAHN, BROWN et SMITH ont constaté que certaines espèces se multiplient très bien dans le beurre salé à -8°C. , mais on ne peut affirmer qu'elles jouent un grand rôle dans la détérioration des beurres. A moins de 5 %, il favorise certains microbes, entre 5 et 10 %, il retarde l'action des anaérobies qu'il arrête entre 10 et 15 %.

Toutefois le sel entraîne des modifications chimiques et physiques. Il déshydrate le corps auquel il est incorporé quand il lui est appliqué en surface. Mélangé au beurre, il a une grande influence sur la répartition de l'eau de sorte que pour cette raison il peut agir pour faciliter le développement de microorganismes, malgré l'effet destructeur qu'il exerce par lui-même.

D'autre part sa qualité influe: il doit être sec, débarrassé de ses matières terreuses: chlorure de magnésium qui lui communique un goût amer. Rappelons que MM. RAPPIN et GROSSERON nous ont fait connaître la contamination du beurre par le sel, car il résulte des études de WOLFF que le sel est souvent contaminé par

de nombreux microorganismes: *B. megathericum*, *mycoïdes*, *sterilis*, *actinomyces albus*, etc..., la teneur varie avec l'origine du sel, son âge, etc...

Le sel gris a de 6.000 à 76.000 colonies microbiennes par grammes et 700 colonies de moisissures. Aussi comprend-on les effets favorables obtenus par l'emploi du *sel stérilisé raffiné*, qui seul devrait être employé l'autre ayant plutôt une action néfaste que salutaire.

CAUSES INHIBITRICES PHYSIQUES. — Elles auront pour but de protéger les graisses contre la lumière et l'air, contre la chaleur et l'humidité.

Rien n'est plus facile que de mettre les corps gras à l'obscurité, les mettre à l'abri de l'air est bien autre chose.

La première chose à laquelle on pensa fut l'emballage du lipide dans un papier imperméable, c'est ce qui a lieu actuellement pour le beurre. Le beurre destiné à être ainsi emballé doit satisfaire à deux conditions, il doit être: froid et bien sec. Le papier utilisé est le *papier sulfurisé*; c'est un papier parcheminé par un traitement à l'acide sulfurique, au chlorure de zinc ou avec un chlorure ammoniacal. Ces papiers mettent le beurre à l'abri de l'air, ne collent pas et sont aseptiques. Ce sont eux qui nous ont servi à envelopper nos échantillons de beurre. Un gros inconvénient de ce système est de n'être utilisable que pour les corps gras régulièrement coupés, pour les suifs, lards, etc., adhérents aux carcasses leur emploi est impossible. Ce fut pour ces derniers lipides une question longtemps sans solution

pratique, quand LINLEY, en janvier 1933, fit connaître son « *nouveau système* ».

NOUVEAU SYSTÈME LINLEY

Les quartiers de viande encore recouverts de leur graisse et convenablement choisis sont préalablement refroidis à 1°7 C., puis plongés dans un bain d'huile rectifiée de graines de coton bouillante, incolore et sans saveur, chauffée à 100°. On les laisse dans ce bain pendant une à deux minutes, puis on les transporte aussitôt dans la chambre froide à 1°7 ; on les enveloppe et ils y séjournent quelque temps. Ils sont ensuite expédiés à la même température et conservés ainsi pendant 3, 4 mois au moins sans qu'aucune altération ne soit relevée. Les quartiers sont sortis 2 ou 3 jours avant leur consommation et exposés à l'air; l'huile devient fluide et un essuyage suffit à l'enlever. De cette façon, aucun endroit n'a été laissé découvert par la couche visqueuse et glutineuse d'huile qui, ainsi, a rigoureusement soustrait les lipides au contact de l'air.

Antérieurement, les chercheurs avaient pensé arriver au même résultat par un procédé beaucoup plus simple. Au nombre de ceux-ci M. L. FONTANEL pensa à entreposer des carcasses non dépouillées, évitant ainsi deux causes d'altération: d'une part le contact de l'air sur la graisse de couverture, d'autre part les pollutions microbiennes et mycosiques accompagnant toujours les manipulations. Malheureusement pour des causes diverses ces expériences furent interrompues et mériteraient d'être poursuivies.

C'est dans le but d'éviter l'action de l'air que certains ont essayé la congélation rapide de certaines graisses compactes dans des blocs de glace. Nous avons essayé à notre tour, les résultats obtenus n'ont pas semblé être en faveur d'une méthode qui, pour d'autres denrées, est couronnée de succès.

GAZ INERTES ET VIDE. — La question des gaz inertes fut étudiée pour la conservation des œufs (procédé LESCARDÉ) utilisant soit l'azote pur, soit l'azote mélangé au CO_2 . En remplaçant l'air par l'azote, il est certain qu'aucune oxydation ne peut avoir lieu, mais cette opération semble par trop coûteuse pour passer dans la pratique, de même que la suppression de l'air par le vide.

Passons maintenant à l'étude des deux principaux procédés de conservation: le froid et le gaz carbonique.

ACTION DU FROID. — L'idée d'utiliser le froid pour la conservation de la viande est aussi ancienne que le monde. Les peuples de tous les pays où sévissent de rigoureux hivers, ont toujours utilisé les basses températures pour conserver leurs provisions; et nul n'ignore que dans les glaces polaires, des cadavres d'animaux préhistoriques furent découverts parfaitement conservés, il eut été intéressant d'examiner l'état de leurs tissus adipeux comme le fut celui des graisses d'Abydos.

Le froid agit par plusieurs mécanismes; ses actions sont: physiques, physico-chimiques et biologiques.

Physiques: il diminue la solubilité des substances dissoutes

Physico-chimiques: les actions chimiques, combinaisons et échanges sont deux fois moindres pour chaque abaissement de température de 10° et s'arrêtent à température suffisamment basse.

Biologiques: le froid ralentit les phénomènes vitaux. Les actions des microbes, moisissures, diastases sont fortement atténuées. Il ne tue pas mais il endort, ceci constitue l'*anabiose*.

Nous allons étudier plus spécialement ces dernières actions, car si les résultats prouvent l'action du froid, ils montrent du même coup l'action combien néfaste des microorganismes.

A. *Sur les diastases*. — Les diastases ne sont pas susceptibles d'agir aux basses températures, à — 5° C leurs actions sont arrêtées.

Comment se comporte la lipase? KASTLE et LOENVENHART montrèrent que sa température optima d'action est 45°; sur un échantillon: 11,29 % de graisse modifiée fut marquée à cette température; à 10°: 3,89 %; à 0°: 2,26 %, mais à — 10° ce n'était plus que 0,70 %. Résultats obtenus en faisant agir de la diastase pure sur de la graisse stérilisée afin d'éliminer tout facteur étranger.

B. *Action sur les bactéries*. — Le froid est un agent stabilisateur : son principal but est d'arrêter le développement des bactéries. Il est reconnu que les basses températures ne tuent pas complètement les microbes ni leurs spores, ils peuvent demeurer sous une forme viable pendant des semaines, mais le fait de les maintenir ainsi que leurs milieux de cultures à l'état congelé

rend impossible toutes modifications physiques, chimiques, biologiques. Le froid n'est donc pas stérilisateur, il arrête seulement la pullulation en conservant la vitalité.

Il existe cependant des *espèces cryophiles* poussant plus facilement que d'autres à des températures basses, elles sont toutes indésirables et polluent souvent nos denrées, le beurre surtout qui est toujours très microbien. Citons parmi elles: *B. vulgare*, *B. fluorescens*, *B. psychrotolerans*, et beaucoup de levures.

OLDHAM montra que pour une courte période de conservation une température peu inférieure à 0° peut être utilisée, mais pour un entreposage de longue durée, 8 à 9 mois, il préconise — 11° C., on peut même descendre à — 18° pour 12 mois, et même n'est-on pas certain d'empêcher le rancissement.

Pour les moisissures, les températures minima sont plus élevées que pour les bactéries. BROOKS et HANDSFORD nous les apprennent dans le tableau suivant :

MOISSURES	TEMPÉRATURES MINIMA DE CULTURES
Thamnidium elegans ..	— 3° à — 5°
Dematirum pullulans ..	— 3° à — 5°
Sporotricum carnis ..	— 3°, — 5°, — 7°, — 10°
Cladosporid. herbarum	— 5° à — 7°
Penicillium	— 5° à — 7°

Les avantages du froid sont énormes. Il est, de tous les procédés de conservation usités, le seul qui ne dénature pas les lipides et leur laisse l'apparence extérieure

et la qualité des produits frais. Nous apprécierons les différentes températures à appliquer en discutant les résultats de nos expériences.

ACTION DU GAZ CARBONIQUE. — C'est actuellement une grosse question que se posent les chercheurs étudiant ce sujet: mettre au point un procédé économique pour prévenir le rancissement et lutter contre lui en entreposant les graisses dans le CO^2 . La question est nouvelle et non encore résolue. Les expériences abondent cependant et sont probantes, le gaz carbonique étant un antiseptique de choix puisque: gazeux et inoffensif.

Nous allons voir quelle est son action sur les graisses réfrigérées. Les expériences dont il s'agit furent entreprises par G. H. LEA au début de 1933 sur du suif de bœuf dans le but de déterminer si l'entreposage en atmosphère de gaz carbonique produit quelques effets nuisibles sur la saveur de la graisse soit directement, soit en accélérant l'oxydation. Pour cela, la graisse fut mise dans différents flacons à concentrations en gaz carbonique diverses, tous rigoureusement maintenus à 0°C et examinés à certains intervalles au point de vue saveur, acidité libre et formation de peroxydes.

Acidité libre et saveur. — Les résultats sont résumés dans le tableau suivant qui indique la relation entre la concentration en CO^2 et le développement de l'altération.

	ESSAIS	SAVEUR	CONCENTRATION EN CO ² %							
			0	5	10	15	20	30	50	100
N° 1	Graisse	douteuse.....	13 jours		42 j.				plus de 50 j.	
		altération légère.....	17 »		> 50 j.				» 50 j.	
	hachée	altération marquée...	21 »		> 50 j.				» 50 j.	
N° 2	Graisse	douteuse.....	11 »	13 j.	16 j.	17 j.			17 - 18 j.	
		altération légère.....	14 »	18 j.	22 j.	23 j.			24 j.	
	non fraîche	altération marquée....	17 »	26 j.	30 j.	33 j.			35 - 36 j.	
N° 3	Graisse	altération légère.....	14 »		30 j.				plus de 50 j.	
	en bande	altération marquée....	16 »		34 j.				» 50 j.	

Il en résulte que dans tous les cas les échantillons exposés à l'air s'altérèrent au bout de deux à trois semaines, mais que les échantillons de la même graisse entreposés dans des conditions identiques de température en atmosphère carbonique offrirent à l'altération une résistance très accrue.

Cette action protectrice ne fut pas directement proportionnelle à la quantité de CO² présente, mais s'approcha rapidement d'un maximum de sorte que l'augmentation de la teneur en CO² au delà de 20 % ne produisit qu'un très faible effet complémentaire, de même lorsque CO² ne put empêcher le développement de l'altération dans la graisse non fraîche.

L'auteur ayant extrait par fusion de la graisse pure la plaça dans les mêmes conditions que les échantillons précédents, et en aucun cas il ne parut d'altérations.

La teneur en acide libre de la graisse extraite resta absolument constante pendant 66 jours d'entreposage dans l'air. Dans le gaz carbonique, les bactéries et les enzymes des tissus ayant été détruites et les micro-organismes étant incapables de se développer, on ne

put déceler la moindre augmentation d'acidité, si petite fut-elle, à partir d'une concentration de 20 % — le CO^2 n'a donc par lui-même aucune influence sur les graisses.

Oxydation. — Quelque temps après le commencement de l'essai N° 1, il apparut que les échantillons entreposés dans les concentrations plus élevées de CO^2 s'oxydaient à un degré appréciable. La teneur en peroxydes augmentait, la couleur jaune de la graisse passa au blanc et une odeur de suif devint nettement perceptible. La vitesse d'oxydation augmenta alors rapidement avec la concentration en CO^2 .

Il apparut tout d'abord que le CO^2 accélérât l'oxydation. La graisse en bande et la graisse extraite ne présentèrent pas d'indices de ce phénomène, ce qui amena à penser que le hachage était la cause de ce trouble et que l'augmentation de la vitesse d'oxydation était due à une catalyse active par des traces de métaux détachées de l'outil, effet qui fut très marqué avec les concentrations de CO^2 plus élevées.

CALLOW fit des expériences identiques en entreposant une carcasse entière de porc. Après un séjour de 17 semaines dans CO^2 100 % suivant immédiatement l'abattage, la graisse était parfaitement onctueuse et sans rancidité.

Le gaz carbonique agit, dit-il, de deux façons :

D'abord il prévient ou retarde considérablement la culture des microorganismes, il agit comme antiseptique léger en temps qu'acide et aussi à cause de quelques propriétés spécifiques qui ne sont pas encore complètement connues. Ensuite en atmosphère pure, il

exclut l'oxygène et ceci prévient le développement de la rancidité. Nous pensons que la première action est plus importante que la seconde, bien que peu d'expériences soient à l'appui de nos dires.

R.-B. HAINES montra que le développement de la microflore diverse existant sur le lard et le bacon, peut être partiellement ou complètement arrêtée dans son développement par entreposage dans une atmosphère de 4 à 100 % de CO². Il acquit les résultats suivants en faisant agir sur des cultures de *Proteus*, de *Pseudomonas* et d'*Achromobacter* des concentrations de 10 à 20 % de CO².

A ces concentrations, aux températures de 0° et 4°, le CO² n'a qu'une faible action sur le *Proteus*, mais il en augmente la période de dormition, et prolonge la durée de la génération d'environ moitié pour les *Pseudomonas* et l'*Achromobacter* à 20° C. Sur ces derniers l'effet est plus marqué à une température plus basse, la durée de la génération étant plus que doublée à 0° C par le CO² à 10 %. D'autre part, 10 % de CO² sont tout aussi efficaces que 20 % quand il s'agit d'arrêter le développement de l'*achromobacter*, mais ils ne le sont pas autant à 4° C.

Tout ceci montre le grand pouvoir antimicrobien et antimycosique du gaz carbonique. Son emploi présente deux avantages économiques énormes .

- 1° Les risques de corruption sont diminués;
- 2° De plus hautes températures peuvent être utilisées (températures fraîches au lieu de températures glaciales).

En outre, les pertes de poids dues à l'évaporation sont bien diminuées.

FACTEURS DIVERS AGISSANT CONTRE LES BACTÉRIES.

— Leur emploi vise : soit la destruction des micro-organismes pendant la fabrication du corps gras, soit la lutte contre leurs effets. C'est surtout de la prophylaxie.

Pour la fabrication particulière du beurre, un grand progrès a été fait par l'emploi d'eau stérilisée, car nous n'ignorons pas que la majeure partie des bactéries du beurre proviennent des eaux de lavages le plus souvent polluées. Les procédés de stérilisation sont nombreux : *javellisation*, *ozonisation*, ou encore *exposition aux rayons ultra-violets*; l'ozonisation employée par le Professeur DORNIC à la station de Surgères a donné d'excellents résultats.

L'ozone a été aussi employé avec succès pour éviter la formation de moisissures sur les lards entre la sortie du fumoir et l'emballage; alors qu'il se forme de nombreuses colonies par le simple entreposage en chambre froide, l'ozone fait tout disparaître en peu de temps. Cependant, chacun sait le pouvoir oxydant de ce gaz et le danger de son emploi vis-à-vis des graisses, de telle sorte que nous ne le recommanderons pas pour cet usage.

MOYENS DE REMEDIER AU RANCISSEMENT

Cette question est depuis longtemps résolue par les ménagères qui savent fort bien, par la *fusion*, utiliser un beurre rance. Cette opération, en effet, *libère* tous les acides gras volatils et les corps odorants, et *stéri-*

lise la matière grasse. Avec ce procédé, le beurre n'a plus aucune valeur marchande, puisque son aspect, son arôme, son goût sont modifiés. On a donc cherché à régénérer le beurre sans le bannir du commerce.

PROCEDES DE REGENERATION DU BEURRE

En Amérique du Nord, cette régénération s'effectue ainsi : au lieu de saler l'excédent des beurres d'été, on fait subir à ces beurres un traitement spécial, qui consiste à le faire fondre puis à y ajouter en mélange 1 % de glycérine et 3 % de sel, après quoi le beurre est solidifié dans l'eau glacée et on le conserve en vase clos.

Pour le ramener à son état primitif, on extrait par une nouvelle fusion le sel et la glycérine, puis on mélange le beurre à trois fois son volume de lait, et on le soumet au barattage dans les conditions ordinaires. Si on opère avec un beurre rance, on le fond à une température inférieure à 50° C., puis on décante dans une cuve spéciale, on l'envoie ensuite dans une autre cuve où il est maintenu liquide à la température de 43° à 44° C. au *bain-marie*. On le traite alors par un courant d'air à 32°-39° envoyé sous une pression de 0 kg. 350, jusqu'à disparition de l'odeur. On y ajoute un levain de ferments lactiques, et toutes les opérations que subit le lait lors de la fabrication du beurre sont reprises.

Le *décret du 25 mars 1924* autorise cette pratique, sous condition de dénommer le beurre ainsi obtenu

« *beurre rénové* » ; quelquefois on se contente de pétrir le beurre rance avec de l'eau fraîche et de malaxer avec du lait ou de la crème. *Le plus souvent on malaxe avec une solution étendue de bicarbonate de soude qui neutralise l'acidité et on le pétrit ensuite avec de la crème ou du lait frais.*

De récents procédés emploient l'addition aux graisses d'huiles hydrogénées communément utilisées dans la fabrication des margarines.

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux

Les expériences que nous avons entreprises ont eu pour but de déterminer la date d'apparition de la rancidité à diverses températures et de suivre sa marche pendant l'entreposage.

Nous nous sommes servis de divers corps gras, tels qu'ils arrivaient aux Entrepôts, c'est-à-dire récemment obtenus et frais.

Nous les avons analysés deux fois au cours de l'entreposage. L'apparition de la rancidité a été donnée par la réaction à la fuchsine-bisulfitée, très facile, et par la méthode de KREIS, plus précise. L'intensité de l'altération fut suivie par les variations de l'*Indice d'Iode*, de l'*Indice de Turbidité* et du *point de solidification*.

Chaque échantillon, une fois prélevé aux Entrepôts, était immédiatement mis dans le *Frigorifique du Laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon*, à 4° C. et examiné à son tour. Chaque examen a été fait après avoir préalablement fondu puis filtré l'échantillon. Notre étude a surtout porté sur le beurre, que nous avons placé à six températures différen-

tes. Les autres corps gras furent prélevés sur les carcasses, sauf le lard non salé qui était tel quel.

Voici quelques résultats : *sur le beurre*, enveloppé dans son papier sulfurisé d'origine.

APPARITION DE LA RANCIDITÉ

Réaction de KREIS et de VON FELLENBERG

Réaction de Kreis :

	+ 4°	0°	- 5°	-10°	-20°	Enrobé dans la glace à - 6°
12 juin ...	—	—	—	—	—	—
	7 jours	10 jours	—	—	—	
2 août....	+	+	—	—	—	
3 octobre.	+	+	+	—	—	+

Réaction de Von Fellenberg :

	+ 4°	0°	- 5°	-10°	-20°	Enrobé dans la glace à - 6°
12 juin ...	—	—	—	—	—	—
	7 j. rouge	10 j. rose	—	—	—	
2 août....	rouge	rouge	un peu rose	—	—	
3 octobre.	rouge	rouge	rouge	—	—	rouge

Nous voyons qu'à la glacière à + 4°, le rancissement apparaît vite en une semaine, à 0° il met 10 jours ; seuls — 10° et — 20° évitent le rancissement pendant trois mois et demi.

Indice d'iode. — L'indice d'iode initial de notre beurre était assez élevé, cela devait provenir de la saison et de la nourriture des laitières, car il varie avec elles. Nous verrons qu'il décroît avec l'altération.

BEURRE ENVELOPPÉ DANS SON PAPIER SULFURISÉ
D'ORIGINE

TEMPÉRATURES	INDICES		
	12 juin Initial	2 août	3 octobre
0°	42°8	39°	34°
— 5°	42°8	40°	35°
— 10°	42°8	41°	38°
— 20°	42°8	42°5	41°
— 5° Enrobage dans la glace..	42°8		37°

Indice de Turbidité, qui décroît avec le rancissement

0°	58°5	52°	50°72
— 5°	58°5	55°3	51°36
— 10°	58°5	57°4	54°2
— 20°	58°5	58°3	56°74
— 5° Enrobage dans la glace..	58°5		50°9

Points de solidification

0°	20°5	26°	28°75
— 5°	20°5	23°	25°
— 10°	20°5	21°	23°5
— 20°	20°5	21°	21°
— 5° Enrobage dans la glace..	20°5		26°

ENTREPOSAGE DANS CO² GAZEUX

Nous avons placé nos échantillons dans un même autoclave. L'air en fut chassé par le gaz carbonique d'une bouteille métallique, de telle façon qu'il soit en légère surpression. Au cours de l'essai, pour éviter toute déperdition due aux fuites, le gaz fut renouvelé quatre fois. C'est donc dans une atmosphère de CO²

100 % que l'expérience fut conduite, elle dura du 12 juin au 3 octobre. L'autoclave fut placé dans une chambre à -5° C. et pour servir de base de comparaison des échantillons identiques furent placés à la même température dans la même chambre.

Nous avons obtenu les résultats suivants à la fin de l'entreposage :

A) INDICES D'IODE

	Initiaux	-5	$-5 + \text{CO}_2$
Beurre	42,8	35	40
Lard non salé.....	134	94	125
Lard salé.....	137	97	129
Graisse de bœuf.....	46	39	44
Panne	107	88	104

B) INDICES DE TURBIDITÉ

Beurre	58,5	51,36	56,42
Lard non salé.....	72,08	56,92	70,42
Graisse de bœuf.....	77,37	73	76,26
Panne	78,40	73,1	74,27
Lard salé.....	74,26	57,87	73,4

C) RÉACTION DE VON FELLENBERG

Beurre	négative	rouge	négative
--------------	----------	-------	----------

D) POINTS DE SOLIDIFICATION

Beurre	$20^{\circ}5$	25°	$22^{\circ}5$
--------------	---------------	--------------	---------------

En outre, nous avons placé deux volailles d'égale qualité, l'une dans l'autoclave, l'autre à côté, afin d'en éprouver les qualités organoleptiques. Au bout des trois mois et demi, la volaille placée dans le CO_2 était de plus bel aspect que l'autre, peut-être parce qu'elle était un peu plus grosse, bien que sa graisse de cou-

verture fut un peu plus jaune. Mais à l'épreuve de la fourchette, il fut absolument impossible de distinguer l'une de l'autre, elles étaient toutes deux excellentes; l'entreposage eut mérité d'être plus long.

Les Indices d'Iode étaient respectivement :

120 pour — 5° et 125 pour — 5° + CO².

Les Indices de Turbidité :

71,02 pour — 5° et 71,32 pour — 5° + CO².

A la lecture de ces résultats, nous voyons l'action bienfaisante du froid et surtout des basses températures. On peut dire que de — 10° à — 20°, les altérations sont presque inexistantes. L'essai d'enrobage d'un échantillon de beurre dans un bloc de glace ne donna pas les résultats espérés, bien au contraire, le beurre nous sembla plus rance que le même conservé simplement à la même température. Far contre l'essai d'entreposage dans le gaz carbonique est concluant, les chiffres sont éloquents et prouvent par eux-mêmes que le CO² joint à une température de — 5° C. agit avec la même efficacité que des températures beaucoup plus basses, de l'ordre de — 20°. Il y a là un procédé qui demande à passer dans la pratique.

Conclusions

I. — Les corps gras alimentaires d'origine animale sont sujets à de nombreuses altérations : physiques et chimiques. Parmi ces dernières, le rancissement est la plus redoutable.

II. — Il est dû à la saponification et à l'auto-oxydation des liquides, qui se scindent en glycérine et acides gras libres, ces derniers s'oxydent et donnent des corps à odeurs caractéristiques. Il y a apparition :

- 1° de glycérine, qui est vite détruite;
- 2° d'acides gras libres, qui donnent :
- 3° des corps analogues à des peroxydes;
- 4° des corps à fonctions aldéhydiques et cétoniques.

Ces corps permettent d'identifier la rancité et d'en suivre la marche par différentes réactions et variations d'indices.

III. — Certains facteurs favorisent l'apparition de ce défaut : chaleur, lumière, oxygène (air, ozone), humidité, métaux et surtout bactéries, moisissures et diastases.

IV. — Nos expériences montrent que le *Froid* et le *Gaz carbonique* sont deux moyens puissants de lutte

contre le rancissement. Le Froid agit efficacement à des températures comprises entre — 10° et — 20°.

Le CO² associé au froid agit plus efficacement à des températures moins coûteuses.

V. — Nous conseillons donc pour conserver les lipides :

1° d'éviter les pollutions microbiennes et mycosiques;

2° de les mettre à l'abri de l'humidité et du contact des métaux;

3° de les protéger de la lumière et de l'air (par le CO² si possible);

4° de les entreposer en frigorifique à de basses températures.

Vu : Le Directeur .
de l'Ecole Vétérinaire de Lyon,
D^r V. BALL

Le Professeur
de l'Ecole Vétérinaire,
TAPERNOUX.

Vu : Le Doyen,
JEAN LEPINE

Le Président de la Thèse,
Albert MOREL.

Vu et permis d'imprimer

Lyon, le 3 Janvier 1934.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
A. LIRONDELLE.

Bibliographie

- BARATON. — En Argentine: Elevage et Industries qui en dérivent. *Revue des Services de l'Intendance*, 1924, 551.
- BERICHT. — Über den 11 Internationalen kältekongress, B. 11, 338, 353, 415, 651.
- BERTHELOT. — Sur les altérations qu'éprouvent les corps gras neutres au contact de l'atmosphère. *Journ. Pharm. Chim.*, 1855, 96.
- BERTHELOT (D.). — Les rayons ultra-violet et leurs applications pratiques. *Mois scient. et ind.*, novembre 1914.
- Effets chimiques des rayons ultra-violet. *Revue gén. des Sciences*, avril 1911.
- Rayons ultra-violet. *Bull. Int. des Rens. Frig.*, 1924, n° 6, p. 475.
- BRUÈRE (P.) et A. FOURMONT. — Réactions de rancissement des graisses. *Annales des Fals. et de Répres. des Fraudes*, 1931, 223.
- BEZANÇON. — *Presse Médicale*, 30 septembre 1932.
- BULIR (J.). — Chemical reactions of rancid fats. *Chem. Listy*, 1925, 19, 357, 62.
- BRIGGS (L.-H.). — Influence d'un certain nombre de facteurs sur l'autooxydation de la matière grasse du beurre. *Bull. intern. des R. Frig.*, octobre 1931.
- CALLOW (Docteur). — Entreposage de Porc et de Lard dans CO₂ à 32° F. *Cold Storage*, 1933, 16 février, 35.
- DAKIN. — The oxydation of butyric acid by means of hydrogen peroxide with the formation of acetone, aldehyde and others products. *Journ. of Biolog. chem.*, 1908, 63, 227.

- DAVIES (W.-L.). — Test for the incipient rancidity of fats. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1928, 47, 185, 7 T.
- DIENERT. — Examen bactériologique des beurres. *Bull. Intern. des R. F.*, janvier-février 1933, p. 28.
- DYER (D.-C.). — Oxydation progressive du beurre et entrepôt frigorifique. *A.S.R.E. Journal*, septembre 1916, p. 50, 51.
- EMERY (J.-H.) and HENLEY (R.-R.). — Rancidity. *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1922, 14, 937, 40.
- FAESSLER (John). — Observations bactériologiques sur du beurre trop acide. *Le Lait*, 1932.
- FRIEDEL. — Sur les matières grasses trouvées dans les tombes d'Abydos. *Comptes rendus*, 1897, 124, 648.
- FOURMONT (A.). — Acidité et rancidité des lipides. Application à la graisse de bœuf. *Thèse Doctorat en pharmacie*, Paris, 1932.
- FELLENBERG (Th. Von). — Mitt Lebednen. *Hyg.*, 1924, 15, 198, 208.
- FIEZ-DAVID (H.-E.). — Die Ranzigkeit der Fette. *Z. angew. ch.*, 1925, 38, 68.
- FRITSCH. — *Les graisses animales*, 1930.
- GARRETT (O.-F.) et OVERMANN (O.-R.). — Exigences de la matière grasse du beurre en permanganate de potasse. *Le Lait*, 1932, n° 112, février, p. 81 et suiv.
- GLEY. — *Traité de physiologie*, 1913, p. 622, 669 et suiv.
- GRÖGER. . . *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1899, p. 202.
- HAISSES (R.-B.). — Influence du CO₂ sur la vitesse de multiplication de certaines bactéries. *Bull. Intern. des R. F.*, mai-juin 1933.
- HUNZIKER. — *The Butter industry*, 1920.
- ISSOGGIO (Giov.). — Sopra un nuovo metodo per l'analisi dei grassi irranciditi. *Ann. Chem. Applic.*, 1916, 6, 1, 18.
- KERR (Robt H.). — Causes de la rancidité. *Cotton oil. Press.*, 1921, 5, n° 3, 45, 8.
- KREIS. — *Nerlandhingen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 1903-1904, 15, 225.
- KAYSER. — *Encyclopédie agricole*, p. 115, 336, 365.

- LAUTERWALD (M.-F.). — *Mullzeret Zeitung*, 1929, 147.
- LINLEY (J.-A.). — Nouveau système « Linley » pour la conservation de la viande. *Bull. Intern. des R. F.*, mars-avril 1933, p. 342, 356.
- LEA (C.-H.). — *Rept. Food Investig. Board*, 1929, 30, 31.
- Influence protectrice du CO² sur la graisse de bœuf entreposée à 0° C. *Bull. Intern. des R. F.*, mai-juin 1933, p. 596.
- LEKOWITSCH. — Notes on Cacao Butter. *Journ. Soc. Chemist. Ind.*, 1899, 557.
- *Huiles, graisses, cires*, 1929, 92.
- MARRE (F.). — Altérations du beurre par le papier d'emballage. *Revue Gén. du F.*, 1922.
- MARTIN (Ch.). — *Encyclopédie agricole. Laiterie*, p. 218.
- MARCUSSON. — *Manuel de Laboratoire pour l'industrie des huiles et des graisses*, 1929, 17.
- MOLINARI. — *Ann. della Soc. chimica di Milano*, 1903, 507; 1905, 80; 1906, fasc. I, II, III, IV.
- MONTVOISIN. — Conservation des denrées périssables par le froid. *Revue génér. du F.*, 1927, 233.
- Moisissures des viandes. *Revue génér. du F.*, 1921, p. 426.
- OVERMAN (O.-R.). — Emploi de la chaux dans la fabrication du beurre. *Ind. and Engin. Chemistry vol. 19*, 1927, n° 5.
- PENNINGTON. — Studies of poultry from the farm to the consumer. *Food Investigation board's*, 1932.
- PIETTRE. — *Manuel d'Inspection des Viandes*, 1921.
- PLANCHON (R.). — *Traitement industriel des sous-produits d'abattoir*, 1931, 416.
- PORCHER (Ch.). — Le froid et l'industrie laitière. *Conf. Congrès National du Froid*, 1933.
- PORCHER (Ch.) et NICOLAS. — *Cours de Chimie. Ecoles Nationales Vétérinaires*.
- POWICK (W.-C.). — Rancidity. *Journ. Agric. Res.*, 1923, 26, 323.

- Rancidity determinations. *Oil and Fat. ind.*, 1928, 5, 197, 208.
- PAWLOW et BUDAGJAN. — *Zeits. Unt. Lebens.* N° 58, 1929, 600.
Premier Congrès Intern. du Froid, 1908, 892, 907.
- QUERY (L.-G.). — Modifications qui peuvent être apportées par le froid à la constitution physique, chimique et morphologique du beurre. *Rev. des Renseig. Agric.*, juillet 1923.
- REID. — Arôme du beurre conservé en entrepôt frigorifique. *Die Kälte, Ind.*, mars 1928, 38.
- REVUES. — *Revue générale du Froid*, 1931, XII, 82.
— *Revue générale du Froid*, 1921, XII, 426.
— *Revue de Soc. Rur. Brasileira*, septembre 1931.
— *Gold storage*, 1922.
— *The British cold storage and lee association*, 1921.
- Revue « Le Lait »*, 1932. — Acides gras et glycérides du beurre indien, 821.
— Nouvelles méthodes d'analyses des huiles, graisses, beurres, 203.
— Aptitude du beurre à la conservation, 128, 734, 208.
— Bactériologie de la crème et du beurre, 979.
— Essai mycologique du beurre, 553.
— Variation des constantes analytiques comme résultats de son altération, 56, 1100.
— Catalase du beurre, 549.
— Champignons du beurre, 894, 1071.
— Considérations sur l'examen des indices du beurre, 369.
— Corrélations remarquables entre les indices, 453.
— Facteurs affectant d'une façon nuisible la qualité du beurre, 81.
- ROHN et SHARP. — Fats and Fatty degeneration. *Bull. int. des R. F.*, n° 8, p. 387.
- ROGERS (A.). — III^e Congrès international de la réfrigération, 1916.
- SCALA (Alb.). — *Staz. sperim. Agric. Ital.*, 1897, 30, 613.

- *Gazz. Chim. Ital.*, 1908, 38, 307, 27.
- SONCKE KUNDSEN et M. JENSEN. — Quelques recherches sur la conservation du beurre. *Le Lait*, juillet-août 1933, 906.
- STAMM. — Sur la preuve de la décomposition des huiles et autres graisses. *Journ. Pharm. Chim.*, 1926, 214.
- SMITH (H.). — *Pharm. Journ.*, 1915, 95, 45.
- TAPERNOUX (A.). — Cours d'inspection des viandes et de contrôle des produits d'origine animale. *Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon*, 1933.
- TOMKINS (R.-G.), BROOKS et HANDSFORD. — Multiplication des moisissures et bactéries à basses températures. *Food investigations*, 1932.
- VAN BIEL. — Procédé de fabrication d'un beurre aromatique et se conservant bien. *Le Lait*, 1933, juillet-août.
- VENTILESCO (J.). et POPESCO. — Sur une réaction biochimique des graisses rances. *Journ. Pharm. Chim.*, 1915, 12, 318.
- VICKERY (J.-R.). — Yellow fat in frozen rabbit. *Gold storage*, 1432, 151.
- WILEY (H.-W.). — A preliminary study of the Effects of cold storage on eggs, *Quails and Chicken*, novembre 1908.
- WOLFF (C.). et Germaine MARTIN. — Contribution à l'étude de l'autooxydation des graisses et huiles servant à la fabrication de la Margarine.
- Volume jubilaire du Professeur Ch. Pocher.
- WRIGHT. — Autooxydation de la matière grasse du beurre. *Thèse*, 1930.
- ZANDOR (Von). — Développement de la rancidité dans les graisses. *Utersuch. Lebens.*, 1929.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	7
CHAPITRE PREMIER. — Généralités sur les corps gras.....	9
CHAPITRE II. — Altérations des lipides.....	19
Rancissement des lipides.....	23
Théorie de la rancidité.....	25
Rancissement et acidité.....	30
CHAPITRE III. — Réactions de rancissement des graisses.	33
A) Réactions aldéhydiques.....	33
B) Réactions basées sur l'absorption d'oxygène...	37
C) Méthodes utilisant des colorants.....	40
Modifications analytiques produites par le rancissement dans les lipides.....	42
CHAPITRE IV. — Facteurs agissant sur le rancissement...	47
Causes favorisantes.....	48
Facteurs retardant ou empêchant le rancissement.	56
Moyens de remédier au rancissement.....	68
Procédés de régénération du beurre.....	69
CHAPITRE V. — Résultats expérimentaux.....	71
CONCLUSIONS	77
BIBLIOGRAPHIE	79

ERRATA

Page	Ligne	Lire :	Au lieu de :
13	11	hydrocarbonés	hydrocarborés.
42	17	Brome 13 cc. 5.....	Brome 13 gr. 5.
44	12	Margarine 44 à 46.....	Oléo-margarine 44 à 46.
49	28	Lewkowitsch	Lekowitsch.
53	21	Lewkowitsch	Lekowitsch.
57	2	Moureu et Dufraise	Moureau et Dufraise.
77	6	lipides	liquides.
79	3	<i>Congrès</i> : Bericht uber den, etc.	BERICHT. — Uber den, etc.
81	9	Lewkowitsch	Lekowitsch.

